

LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION

8. W1292-02

Patent number: JP3281625
Publication date: 1991-12-12
Inventor: ONISHI SHUJI; others: 02
Applicant: SOMAR CORP
Classification:
- international: C08G59/72; C08G59/18; C08G59/58
- european:
Application number: JP19900080904 19900330
Priority number(s):

Abstract of JP3281625

PURPOSE: To obtain the title composition having good surface and inside curability, improved in pot life and storage stability and having a suitable curing rate by mixing a liquid epoxy resin with a liquid acid anhydride curing agent, a specified cure accelerator and a microencapsulated latent curing agent.
CONSTITUTION: The title composition is obtained by mixing a liquid epoxy resin (e.g. bisphenol A epoxy resin) with a liquid polycarboxylic acid anhydride (e.g. methyl hexahydrophthalic anhydride), a cure accelerator comprising a boron trichloride complex compound (e.g. boron trichloride/amine complex) and a microencapsulated latent curing agent [e.g. Amicure (trademark, a product of Ajinomoto K.K.)]. This composition has good surface curability and inside curability, is improved in pot life and storage stability, has a suitable curing rate and can be desirably used especially as a one-pack epoxy material for insulating and moistureproofing electrical and electronic components.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-281625

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 59/72
59/18
59/58

識別記号

NKR
NKK
NJD

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液状エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-80904

⑯ 出 願 平2(1990)3月30日

⑰ 発 明 者 大 西 修 治 東京都中央区銀座4丁目11番2号 ソマール株式会社内
 ⑱ 発 明 者 本 木 啓 博 東京都中央区銀座4丁目11番2号 ソマール株式会社内
 ⑲ 発 明 者 松 尾 敏 夫 東京都中央区銀座4丁目11番2号 ソマール株式会社内
 ⑳ 出 願 人 ソマール株式会社 東京都中央区銀座4丁目11番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 液状エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A)液状エポキシ樹脂、(B)液状ポリカルボン酸無水物、(C)三塩化ホウ素の錯化合物から成る硬化促進剤及び(D)マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有して成る液状エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な液状エポキシ樹脂組成物、さらに詳しくは、表面硬化性及び内部硬化性が良好でポットライフや貯蔵安定性が改善され、かつ適当な硬化速度を有する液状エポキシ樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

従来、エポキシ樹脂は、その硬化物が機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性などに優れていることから、塗料、電気・電子部品の絶縁、防湿用材料、接着剤などの広い分野で用

いられている。

これらの用途の中で、電気・電子部品の絶縁、防湿用の常温液状のエポキシ樹脂系材料は、一液型と二液型とに大別される。前者の一液型材料は使用時における混合操作が不要であって、工程の簡素化、ロス低減化が可能であるなどの利点を有している。そして、このような一液型の材料においては、長期間にわたって貯蔵安定性(シェルフライフ)を有することが要求される。

ところで、エポキシ樹脂用硬化剤として、一般にポリアミン類や酸無水物類などが用いられているが、これらの中で酸無水物系硬化剤は、粘度が低く、かつ硬化物の電気特性や耐湿性が良好であることから、電気部品製造用エポキシ樹脂硬化剤として広く用いられている。しかしながら、この酸無水物系硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるのに、高温で長時間を要することから、通常第三級アミン類やイミダゾール類などの硬化促進剤を併用するが、このような硬化促進剤を併用した一液型エポキシ樹脂組成物においては、ポットライフ

(可使時間)が短く、貯蔵安定性が低いという欠点がある。

他方、エポキシ樹脂の硬化剤として、これをマイクロカプセル化した潜在性硬化剤が知られているが(特開昭63-183920号公報、特開昭64-70523号公報)、酸無水物系の潜在性硬化剤を用いた一液型エポキシ樹脂組成物においては、ポットライフや貯蔵安定性は改善されるものの、電気・電子部品における細部への含浸を目的とする用途では、マイクロカプセル化した潜在性硬化剤がろ過され硬化速度が極端に遅くなったり、未硬化状態になるという欠点がある。

また、エポキシ樹脂組成物に配合し、その硬化を促進するための添加成分として硬化促進剤があり、その一つとして三塩化ホウ素の錯化合物が知られている(例えばテバガイギー社製、DY9577、商品名)。しかし、この三塩化ホウ素の錯化合物を酸無水物系硬化剤とを併用した一液型エポキシ樹脂組成物は、ポットライフや貯蔵安定性の改善はなされるが、樹脂厚が100 μ m以下になる用途で

(B)液状ポリカルボン酸無水物、(C)三塩化ホウ素の錯化合物から成る硬化促進剤及び(D)マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有して成る液状エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において、(A)成分として用いられるエポキシ樹脂は、常温で液状の物であればよく、そのエポキシ当量、化学構造、分子量などについては特に制限はないが、通常ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA D型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、有機カルボン酸類のグリシジルエステルなどが用いられる。これらのエポキシ樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明組成物において、(B)成分として用いられる液状ポリカルボン酸無水物としては、一般にエポキシ樹脂硬化剤として慣用されているものの

は表面硬化性が不十分になるという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来のエポキシ樹脂組成物のもつ欠点を克服し、薄膜用途での表面硬化及び細部に含浸されたエポキシ樹脂の硬化がいずれも良好で、しかもポットライフや貯蔵安定性も改善され、かつ適当な硬化速度を有し、優れた電気特性及び耐湿性を有する硬化物を与える液状エポキシ樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、電気・電子部品の絶縁、防湿用として適した物性をもつ液状エポキシ樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、液状エポキシ樹脂に、液状酸無水物系硬化剤と特定の硬化促進剤とマイクロカプセル型潜在性硬化剤とを組み合わせることで配合することにより、その目的を達成していることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)液状エポキシ樹脂、

中から任意に選択して用いることができる。このようなものとしてはメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸などを挙げることができる。また、常温で固体の無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などは他の液状酸無水物に溶解させ、常温で液状の混合物として使用することができる。

このポリカルボン酸無水物の配合量については、硬化剤としての効果を発揮しうる有効量であればよく特に制限はないが、通常前記(A)成分のエポキシ樹脂におけるエポキシ基1当量当り、0.5~1.5の酸無水物等量になるような割合で用いられる。

本発明組成物において、(C)成分として用いられる三塩化ホウ素の錯化合物から成る硬化促進剤としては、例えば三塩化ホウ素のアミン錯体であるDY9577(テバガイギー社製品、商品名、融点28℃、比重1.1)を挙げることができる。この(C)成

分の配合量については、硬化促進剤としての効果を発揮しうる有効量であって、該組成物のポットライフが極端に短くならない範囲であればよく特に制限はないが、通常(A)成分のエポキシ樹脂100重量部当たり、0.5～10重量部の範囲で選ばれる。

前記(B)成分の酸無水物系硬化剤の硬化促進剤として、この(C)成分のみを用いると、膜厚が100 μ m以下になる用途では得られる硬化物の表面硬化性の改善がなされない。

本発明組成物においては、(D)成分としてマイクロカプセル型潜在性硬化剤が用いられる。このマイクロカプセル型潜在性硬化剤については、室温での分散操作時における機械的剪断力によってシェルが破壊されず、かつ機械的な外力を加えなくても、所定の温度以上の加熱によって硬化促進剤としての機能を発揮しうるものであればよい。

このようなマイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、例えば1分子中に少なくとも1個の三級アミノ基を有するが一級及び二級アミノ基を有さず、かつ表面にウレタ結合とビュレット結合と、

前記の少なくとも1個の三級アミノ基を有する粉末状アミン化合物としては、例えば(1)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するもの、(2)ジエチルアミノプロピルアミンなどの第一級アミンとエポキシ化合物との反応生成物、(3)イミダゾール化合物やN-メチルピペラジンなどの第二級アミンとエポキシ化合物との反応生成物などを好ましく挙げることができる。また、前記のイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどを好ましく挙げることができる。

このようなマイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、例えばアミキュア(味の素(株)製、商品名)、ノバキュア(旭化成(株)製、商品名)などが市販されている。この(D)成分のマイクロカプセル型潜在性硬化剤の配合量については、硬化促進剤としての効果を発揮しうる有効量であればよく、特に制限はないが、通常(A)成分のエポキシ

場合によりウレタ結合とを少なくとも有する粉末状アミン化合物をコアとし、該アミン化合物とエポキシ樹脂との反応生成物をシェルとする硬化剤(特開昭64-70523号公報)を挙げることができる。

このマイクロカプセル型潜在性硬化剤は、例えばエポキシ樹脂中に、少なくとも1個の三級アミノ基を有する粉末状アミン化合物を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応させる方法によって製造することができる。この反応によって、粉末状アミン化合物から成るコアの表面に、該アミン化合物とエポキシ樹脂との反応生成物から成るシェルを形成させることができる。該シェルの厚さは、平均膜厚で50～10,000Å、好ましくは100～1,000Åの範囲にあるのが望ましい。このシェルの厚さが50Å未満ではポットライフが十分ではないし、10,000Åを超えると好ましくない高い硬化温度でないと硬化促進剤としての作用を有効に発揮することができず、実用的でない。

樹脂100重量部当たり、0.5～10重量部の範囲で選ばれる。

前記(B)成分の酸無水物系硬化剤の硬化促進剤として、この(D)成分のみを用いる場合、電気・電子部品における細部への含浸を目的とした用途では、該(D)成分がろ過され、硬化速度が極端に遅くなったり、未硬化状態になり、本発明の目的が十分に達せられない。したがって、前記(C)成分とこの(D)成分とを併用することが必要である。

本発明組成物には、本発明の目的をそこなわない範囲で、所望に応じ、通常エポキシ樹脂組成物に用いられている他の添加成分、例えば充てん剤、有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、難燃剤、消泡剤、着色剤などを添加してもよい。

該充てん剤としては、例えばコールドール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ホウ素繊維、炭素繊維、セルロースポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性ケイ酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こ

う、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ベント
ン、シリカ、エアロゾル、リトボン、パライト、
二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、
酸化鉄、金、アルミニウム粉、炭粉などを挙げる
ことができる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレ
ン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸
ブチルなどが挙げられ、反応性、溶剤としては、
例えば、ブチルグリシジルエーテル、N,N'-ジグ
リシジル- α -トリエジン、フェニルグリシジル
エーテル、ステレンオキシド、エチレングリコー
ルジグリシジルエーテル、プロピレングリコー
ルジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオール
ジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

また、非反応性溶剤としては、例えば、ジオ
クチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオク
チルアジベート、石油系溶剤などが挙げられる。

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、
プラネタリミキサー、ニーダー、万能かくはん機、
ホモジナイザー、ホモディスパーなどの混合機を

用い、(A)成分のエポキシ樹脂中に(D)成分のマ
イクロカプセル型潜伏性硬化剤を十分に均質に分
散させたのち、(B)成分のポリカルボン酸無水物
を添加し、さらに(C)成分の三塩化ホウ素の塩化
合物を加圧して液状にしたものを添加し、混攪す
ることにより、調製することができる。なお、各
成分の添加順序についてはこれに限定されるもの
ではない。

発明の効果

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、液状エポ
キシ樹脂に、酸無水物系硬化剤と三塩化ホウ素の
塩化合物から成る硬化促進剤とマイクロカプセル
型潜伏性硬化剤とを組み合わせることで配合して成るも
のであって、表面及び細部に含浸されたエポキシ
樹脂とも十分に硬化して、優れた電気特性や腐蝕
性を有する硬化物を与えるとともに、ポットライ
フ及び貯蔵安定性が良好で、かつ適当な硬化速度
を有しており、特に電気・電子部品の絶縁、防湿
用の一液型エポキシ系材料として好適に用いられ
る。

実施例

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明
するが、本発明はこれらの例によってなんら限定
されるものではない。

なお、各特性は次のようにして求めた。

(1)初期粘度

調製直後の組成物について、25℃における粘
度をVH型回転粘度計にて測定した。

(2)ゲル化時間

調製直後の組成物について、150℃におけるゲ
ル化時間をJIS C2104 (電気絶縁材料用100%油溶
性フェノール樹脂試験方法)に準じて測定した。

(3)ポットライフ

組成物500gを40℃に保ち、25℃における粘
度が1000cpsになるまでの時間を求めた。

(4)硬化性(I)(内部硬化性)

組成物をメンブランフィルター(孔径1.00 μ m)
でろ過し、ろ液を105℃で2時間加熱し、硬化する
ものを○とし、硬化しないものを×とした。

(5)硬化性(II)(表面硬化性)

組成物を50 μ mの厚さでポリエチレンテレフ
タレートフィルム上に塗布し、105℃で2時間加
熱し、タックがなくなるものを○とし、なくな
らないものを×とした。

(6)体積抵抗率

硬化物をJIS K6911に準拠し、25℃での値を
測定した。

(7)吸湿率

硬化物をJIS K6911に準拠して、煮沸時間1時間
での重量増加率を求めた。

また、発中の各成分は次の内容を意味する。

・エビコート828:

ビスフェノールAジグリシジルエーテル
(油化シェルエポキシ(株)製)

・エビコート807:

ビスフェノールFジグリシジルエーテル
(油化シェルエポキシ(株)製)

・YED111:

アルキルモノグリシジルエーテル
(油化シェルエポキシ(株)製)

・エビクロンB-570:

メチルテトラヒドロ無水フタル酸

(大日本インキ(株)製)

・リカシッドMH-700:

メチルヘキサヒドロ無水フタル酸

(新日本理化(株)製)

・DY9577:

三塩化ホウ素アミンコンプレックス

(チバガイギー社製)

・イミダゾール1B2M2:

1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

(四国化成(株)製)

・DMP-30:

トリ-2,4,6-ジメチルアミノメチルフェ

ノール [日本化薬(株)製]

・ノバキュアHX-3742:

マイクロカプセル型潜在性硬化剤

(旭化成工業(株)製)

実施例1~5、比較例1~8

表に示す範囲と量の各成分を用い、エポキシ樹

脂組成物を調製し、その特性を評価した。その結果を該表に示す。なお、硬化物の作成は、すべて105℃で2時間加熱することにより行った。

また、エポキシ樹脂組成物は、万能かくはん機を用い、エポキシ樹脂に、DY9577以外の成分を添加したのち、DY9577を用いる場合は、これを40℃に加熱して溶解させたものをさらに添加し、30分間常温で均質になるように十分にかきまぜることにより調製した。

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
組 成 物 の 成 分 組 成 部	(A) 成分	エビコート 828	—	90	90	90	90
		エビコート 807	100	—	—	—	—
	(B) 成分	エビクロンB-570	97	85	85	85	—
		リカシッド MH-700	—	—	—	—	85
	(C) 成分	DY9577	2.0	2.0	0.5	4.0	4.0
	(D) 成分	ノバキュアHX-3742	6.0	6.0	9.0	2.0	2.0
	硬化促進剤	イミダゾール1B2M2	—	—	—	—	—
		DMP-30	—	—	—	—	—
	希 釈 剤	YED-111	—	10	10	10	10
特 性	初 期 粘 度 (cps)		250	230	250	220	280
	ゲ ル 化 時 間 (秒)		85	90	75	85	87
	ポ ッ ト ラ イ フ (時間)		130	140	180	110	105
	体 積 抵 抗 率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2.5×10^{11}	2.5×10^{11}	2.0×10^{11}	2.5×10^{11}	2.8×10^{11}
	収 縮 水 率 (%)		0.30	0.32	0.35	0.30	0.28
	硬化性	(I) (内部硬化性)	○	○	○	○	○
		(II) (表面硬化性)	○	○	○	○	○

			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組成物の成分重量組成部	(A)成分	エビコート 828	90	90	-	-	-	90	90	-
		エビコート 807	-	-	100	100	100	-	-	100
	(B)成分	エビクロンB-570	85	-	97	97	97	85	85	97
		リカシッド MH-700	-	85	-	-	-	-	-	-
	(C)成分	DY9577	4.0	4.0	4.0	0.2	12.0	-	-	-
	(D)成分	ノバキュアHX-3742	-	-	-	-	-	-	-	0.8
	硬化促進剤	イミダゾール1B2MZ	-	-	-	-	-	0.8	-	-
		DMP-30	-	-	-	-	-	-	0.8	-
	希釈剤	YED-111	10	10	-	-	-	10	10	-
特性	初期粘度 (cps)		180	300	220	210	280	170	190	280
	ゲル化時間 (秒)		100	95	100	250	70	165	190	100
	ポットライフ (時間)		120	110	120	200	90	10	12	>300
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2.5×10^{11}	2.0×10^{11}	2.7×10^{11}	8.5×10^{11}	3.5×10^{11}	2.0×10^{11}	2.5×10^{11}	2.0×10^{11}
	煮沸水率 (%)		0.35	0.32	0.34	0.85	0.75	0.30	0.38	0.35
	硬化性	(I) (内部硬化性)	○	○	○	×	○	○	○	×
		(II) (表面硬化性)	×	×	×	×	×	○	○	○